Über eine neue quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden, und Untersuchungen von Verbindungen des Eisens mit Fluorwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

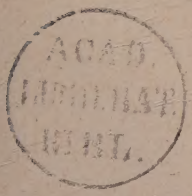
der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde



vorgelegt von

Hermann Kessler

aus **Wiesbaden.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Le Blanc.

Leipzig, den 18. Dezember 1906.

Der Procancellar.
Des Coudres.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. E. Deussen

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Einleitung.

Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Fluors lassen sich hinsichtlich der Behandlung des Untersuchungsmaterials in zwei Kategorien ordnen.

Erstens kann das Fluor aus seiner Verbindung direkt als Fluorcalcium abgeschieden und gewogen werden oder die Substanz wird mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, um so die Flußsäure auszutreiben, deren Menge durch die Einwirkung auf Glas (Ätzmethoden)[1]) oder nach Jannasch und Röttgen[2]) durch Einleiten des entwickelten Gases in Natronlauge und Fällen mit Chlorcalcium bestimmt werden kann. Die von Jannasch und Röttgen nach der letzten Methode erzielten Resultate bleiben im Durchschnitt um 1,36 % unter den berechneten Werten.

Die Methoden der zweiten Kategorie haben das Prinzip gemein, den Fluorgehalt der Substanz in Fluorsilicium zu überführen. Indessen unterscheiden sie sich in der Art, wie dieses Gas oder dessen Zersetzungsprodukte zur Messung bezw. Wägung gebracht wird, folgendermaßen:

Bestimmung des Gewichtsverlustes des Zersetzungssystems[3]) oder der Gewichtszunahme eines Absorptions-

---

[1]) Kobell, Journ. pr. Chem. **92**, 385 (1864); Ost, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 151 (1893); Wislicenus, H., Z. f. angew. Chem. 1901, 706.

[2]) Z. f. anorg. Chem. **9**, 267 (1894).

[3]) Wöhler, Pogg. Ann. **48**, 87 (1839); Weinland, Z. f. anorg. Chem. **21**, 45 (1899).

systems,[1]) gewichtsanalytische oder maßanalytische Bestimmung der Reaktionsprodukte des entwickelten Fluorsiliciums mit Wasser, Ammoniak, Fluorkalium- oder Chlorkaliumlösung usw.[2]) oder gasometrisch.[3])

Wöhler[4]) bestimmte den Fluorgehalt aus dem Gewichtsverlust, welchen die mit Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzte Substanz durch das Entwickeln von Fluorsilicium erleidet, doch schließt diese Methode die Anwesenheit von Carbonaten, Chloriden und ähnlichen flüchtigen Verbindungen aus.

Fresenius[5]) führte ebenso wie Wöhler das Fluor in Fluorsilicium über und ermittelte die Menge desselben aus der Gewichtszunahme von Absorptionsröhren, in welchen das Gas durch Wasser zersetzt wird. Diese Methode, welche gute Resultate liefert, wenn es sich nicht um sehr kleine Mengen von Fluor handelt (die Menge des in den Absorptionsröhren aufgenommen Fluorsiliciums soll nicht unter 0,1 g betragen), verlangt aber einen komplizierten Apparat und die genaue Einhaltung vieler Vorsichtsmaßregeln. Ferner wirkt auch die gleichzeitige Anwesenheit von Carbonaten erschwerend. Fresenius dampft in diesem Falle mit Essigsäure ein, wäscht mit Wasser aus, trocknet und behandelt wie oben angegeben. Auf einfachere Weise gelingt es nach Tammann die Kohlensäure zu entfernen, indem man das Fluormineral mit Kaliumalaunlösung zur Trockne eindampft

[1]) Fresenius, Z. f. analyt. Chem. **5,** 190 (1866); Brandel, Lieb. Ann. **213,** 2 (1882); Bullnheimer, Z. f. angew. Chem. 101, 1901.

[2]) Liversidge, Chem. News. **24,** 226; Penfield, Am. Chem. J. **1,** 27; Tamman, Z. f. analyt. Chem. **24,** 328 (1885); Bein, Z. f. analyt. Chem. **26,** 733 (1887); Lasne, Z. f. analyt. Chem. **28,** 348 und Bull. Soc. Chim. **50,** 167; Offermann, Z. f. angew. Chem. 615, (1890); Carnot, Compt. rend. **114,** 750 (1892); Marchetti, Z. f. anorg. Chem. **10,** 66 (1895); Harker, Chem. News. **82,** 56, 64 (1900); Burk, Journ. Am. Chem. Soc. **23,** 825 (1901); Treadwell und Koch, Z. f. analyt. Chem. **43,** 494 (1904).

[3]) Oettel, Z. f. analyt. Chem. **25,** 505 (1886); Hempel und Scheffler, Z. f. anorg. Chem. **20,** 1 (1899).

[4]) loc. cit.

[5]) loc. cit.

und den scharf getrockneten Rückstand wie Fresenius weiter bestimmt.

Carnot[1]) fängt das Fluorsilicium in einer Lösung von Fluorkalium auf und bringt das ausgeschiedene Kieselfluorkalium zur Wägung.

Penfield[2]) leitet das nach der Methode von Wöhler entwickelte Fluorsilicium in eine mit 50% igem Alkohol gesättigte Lösung von Chlorkalium und titriert die gebildete Salzsäure.

Treadwell und Koch[3]) haben die Penfield'sche Methode insofern modifiziert, als sie dem Entwickelungsgefäß eine andere Form gaben, wodurch das häufige Schütteln desselben, wie es Penfield und auch Fresenius vorschreibt, angeblich vermieden werden soll. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Die Fehlergrenze beträgt ungefähr 1,5%, um welchen Betrag die Resultate meist zu niedrig ausfallen.

Nach der gasvolumetrischen Bestimmungsmethode von Hempel-Oettel[4]) läßt sich das Fluor in Mineralien, die durch Schwefelsäure aufschließbar sind, durch Messung des gasförmigen Fluorsiliciums bestimmen.

Weinland und Köppen[5]) bestimmten das Fluor in dem von ihnen dargestellten Doppelsalz Eisenfluorürfluorid auf die Weise, daß sie das Salz mit überschüssiger $\frac{n}{1}$ Kalilauge bis zur völligen Zersetzung erwärmen. Das entstandene Eisenoxydoxydulhydrat wird abfiltriert und der nicht verbrauchte Teil der Kalilauge mit $\frac{n}{1}$ Säure zurücktitriert.

Eine Fluorbestimmungsmethode, die wohl geeignet sein dürfte die bisherigen diesbezüglichen Methoden in manchen Fällen zu ersetzen oder zu ergänzen, besteht in der Hauptsache darin, daß die fluorhaltige Substanz zusammen mit reinem überschüssigem Calciumoxyd in zwei in einander

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.
[5]) Z. f. anorg. Chem. **22**, 266 (1900).

gefügten Platintiegeln von verschiedener Größe erhitzt und das entstehende Fluorcalcium zur Wägung gebracht wird.[1])

E. Deussen war bei seinen orientierenden Studien über Eisenoxyfluoride zur Vermutung gelangt, daß schon dem Eisenfluorid (vergl. Berzelius[2]) und Scheurer-Kestner)[3]) eine von den bisherigen Literaturangaben abweichende Zusammensetzung zuzukommen schien.

Scheurer-Kestner versuchte im Jahre 1863 aus dem von ihm zuerst dargestellten Eisenfluorid ($Fe_2F_6 \cdot 9$ aq.) durch Ammoniak ein Oxyfluorid darzustellen, dem er die Formel $Fe_2O(HO)_3F$ gab. Nach Gmelin-Kraut[4]) indes sind die Scheurer-Kestner'schen Zahlenangaben im Original (Ann. Chim. Phys. **3**, 68, 493) sämtlich unrichtig berechnet, somit stimmt die aufgestellte Formel nicht mit den analytischen Daten überein. Dies fand ich durch die von mir vorgenommene Nachrechnung bestätigt, wie aus nachfolgender Gegenüberstellung ersichtlich ist:

	Gefunden: von Scheurer-Kestner.		Berechnet:	Berechnet: von Keßler.
	I	II		
für Eisen	57,8%	56,7%	56,62%	56,58%
für Wasser	10,1%	11,0%	9,6%	9,09%
für Fluor	—	—	9,09%	9,596%.

Meine Aufgabe war, die Fluorbestimmungsmethode, unter Benutzung der von Herrn Dr. W. Lenz vorgeschlagenen Versuchsanordnungen auszuarbeiten und ihre Verwendbarkeit in der Praxis zu erproben, ferner die bisher als Ferrifluorid bekannte Verbindung von der Formel $Fe_2F_6 + 9\,H_2O$ auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften hin zu prüfen.

---

[1]) Die Versuchsanordnung dieser Methode erhielt ich von Herrn Dr. Deussen, dem dieselbe privatim von Herrn Dr. W. Lenz mitgeteilt worden war. Letzterer hatte Ende der 1870er Jahre nach dieser Methode, welche er aber nicht veröffentlichte, das Fluor in den von ihm dargestellten organischen Fluorverbindungen bestimmt.

[2]) Lehrbuch der Chemie von Berzelius.

[3]) Ann. d. Ch. **3**, 68, 472 (1863).

[4]) Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie **III**, 364.

I. Teil.

Die Lenz'sche quantitative Bestimmung von Fluor in einigen Fluoriden.

I. Teil.

Die Lenz'sche quantitative Bestimmung von Fluor in einigen Fluoriden.

a) Darstellung von reinem Calciumoxyd.

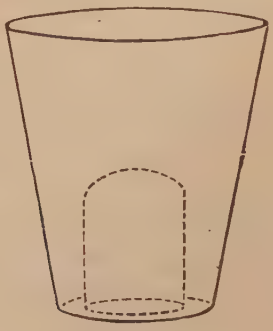
Da Calciumoxyd im Handel nie völlig rein zu haben ist, so hat sich als zweckmäßig erwiesen, dieses selbst darzustellen.

Calciumkarbonat (Calc. carbon. praec. von „Kahlbaum") wurde in reiner Salpetersäure gelöst, darauf das Calciumnitrat durch Ammoniumcarbonat gefällt und das so erhaltene Calciumcarbonat nach Filtrieren und Auswaschen in einer Platinschale unter häufigem Umrühren mit einem Platin- oder Neusilberspatel solange auf dem Gebläse geglüht, bis nahezu alles Calciumcarbonat in Oxyd übergeführt war.

b) Ausführung der Fluorbestimmung.

In einem Platintiegel von der Größe eines Fingerhutes wird die zu analysierende fluorhaltige Substanz abgewogen (0,15—0,2 g) und mit einer geringen Menge von reinem Calciumoxyd vermengt und dann der Tiegel bis zum Rande mit Calciumoxyd gefüllt. Darauf bringt man denselben in einen größeren Platintiegel derartig, daß der Boden des kleinen Tiegels nach oben zeigt, (s. Fig. 1) und bettet ihn vollständig in Calciumoxyd ein.

Um beim Einsetzen des kleinen Tiegels in den größeren nichts von der Füllung des ersteren zu verlieren, benutzt man den größeren Tiegel gleichsam als Deckel für den kleinen und dreht dann vorsichtig um. Jetzt erwärmt man mit kleinen Flammen eines Ringbrenners, dessen Durchmesser etwas größer wie der obere Rand des äußeren



Figur 1.

Tiegels ist, langsam zuerst nur den oberen Teil des großen Tiegels. Allmählich vergrößert man die Flammen und erwärmt, indem man den Brenner zweckentsprechend verschiebt, auch den unteren Teil des Tiegels ungefähr während der Dauer einer Stunde, um dann am zweckmäßigsten in einem Hempel'schen Ofen bis zur Rotglut noch weitere zwei Stunden zu erhitzen.

Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt der beiden Tiegel quantitativ in ein geräumiges Becherglas (ca. 1 Liter fassend) und löscht mit Wasser vorsichtig ab, darauf gibt man nach und nach solange verdünnte Essigsäure zu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wobei größere Partikel der Substanz vorsichtig mit einem Glasstabe zerrieben werden, auch erwärmt man schwach auf dem Wasserbade und rührt häufig um.

Hat sich auf diese Weise alles bis auf das Fluorcalcium gelöst, so fügt man annähernd den 10. Teil der

gesamten Flüssigkeitsmenge an Alkohol zu und läßt mehrere Stunden stehen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des Fluorcalciums herbeizuführen.

Der abfiltrierte Rückstand wird mit einer mit Alkohol versetzten verdünnten Essigsäure solange ausgewaschen,[1]) bis sich mit Ammoniumoxalat keine sofort auftretende Calciumreaktion mehr zeigt. Indes nach längerer Zeit wird sich auch dann noch eine Trübung durch gebildetes Calciumoxalat einstellen, da Spuren des Calciumfluorids in Lösung gehen, daher ist ein zu langes Auswaschen nicht ratsam. Dann wird getrocknet, im tarierten Platintiegel bis zur schwachen Rotglut geglüht[2]), gewogen und aus der Menge des gefundenen Calciumfluorids das Fluor berechnet.

Die Reinheit des gefundenen Calciumfluorids wird wie üblich durch Überführung in Calciumsulfat geprüft.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, bestimmte ich den Fluorgehalt im Natriumfluorid, dargestellt aus reinem Natriumbikarbonat durch Übersättigen mit reiner Flußsäure, und in dem Ammoniumfluorid (Marke „Kahlbaum"), welches zwecks Reinigung in der Kälte aus Wasser umkristallisiert wurde.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser quantitativen Bestimmungen wiedergegeben.

---

[1]) In einer mit Alkohol versetzten verdünnten Essigsäure ist nämlich nach der Angabe von Treadwell und Koch das Calciumfluorid praktisch unlöslich. 0,2452 g Calciumfluorid gaben nach sechsstündiger Digestion mit 5 ccm 3/2 n-Essigsäure und 5 ccm 0,5%igem Alkohol nur 0,0004 g Calciumfluorid an diese ab.

[2]) Verhalten des Calciumfluorids beim Erhitzen. Nach W. Hempel (Gasanalytische Methoden 1900, 346) tritt beim Erhitzen von Calciumfluorid zur Rotglut nur ein äußerst kleiner Gewichtsverlust ein. Ich konnte dies insofern bestätigen, als ich beim Erhitzen von 0,1214 g Calciumfluorid während 20 Minuten in einem Platintiegel bei Rotglut keine Gewichtsabnahme nachweisen konnte.

Tabelle 1.

	NaF		NH_4F		
	I	II	I	II	III
Angewandte Substanz	0,2069 g	0,1952 g	0,2210 g	0,1280 g	0,1288 g
Gefundenes CaF_2	0,1881 g	0,1777 g	0,2288 g	0,1326 g	0,1334 g
Berechneter Fluorgehalt	45,183 %	—	51,294 %	—	—
Gefundener Fluorgehalt	44,29 %	44,35 %	50,438 %	50,469 %	50,458 %
Differenz	0,893 %	0,833 %	0,856 %	0,825 %	0,836 %
Berechnetes $CaSO_4$	0,3276 g	0,3129 g	0,3989 g	0,2317 g	0,2385 g
Gefundenes $CaSO_4$	0,3144 g	0,3098 g	0,3907 g	0,2292 g	0,2327 g
Differenz	0,0132 g	0,0031 g	0,0082 g	0,0029 g	0,0058 g

Aus der Tabelle ist folgendes ersichtlich:

I. Bei Benutzung der Lenz'schen Fluorbestimmungsmethode wurde regelmäßig annähernd 0,8 % Fluor zu wenig gefunden. In Anbetracht der Schwierigkeiten, die alle Fluorbestimmungen mehr oder weniger aufweisen, ist diese Differenz nicht zu groß. So gibt z. B. die Methode von Jannasch und Röttgen ungefähr um 1,36 % (vergl. Seite 7), die von Treadwell und Koch modifizierte Penfieldsche Methode ungefähr um 1,5 % (vergl. Seite 9) zu niedrige Werte für Fluor.

II. Das Fluorammonium des Handels, welches häufig auch saures Fluorammonium genannt wird (vergl. H. Rose, Pogg. Ann. 108, 19), besitzt die Zusammensetzung NH_4F, ist also ein einfaches Ammoniumfluorid, welches 51,294 % Fluor verlangt. Dies Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von E. Deussen[1]) überein, welcher fand, daß eine wässerige 3—4 %-Ammoniumfluoridlösung keine Inversion des Rohzuckers bei 25° einzuleiten imstande ist.

II. Teil.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids $Fe_2F_6 \cdot 9\,aq.$

II. Teil.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids $Fe_2F_6 \cdot 9$ aq.

Die Verbindungen der Schwermetalle mit Fluor sind bisher außer von Moissan, Ruff und Weinland wenig untersucht worden, es mag dies wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben sein, daß bei dem Arbeiten mit Fluorwasserstoffsäure viel Platingefäße benutzt werden müssen.

Die ersten Angaben über Fluoride des Eisens rühren von Berzelius und Scheurer-Kestner her.

Im Lehrbuch der Chemie von Dammer III (1893), 319 finden sich folgende Angaben über Eisenfluorid.

„Eisenfluorid $Fe_2F_6 \cdot 9$ aq. scheidet sich beim Abdampfen der Lösung von Fe_2O_3 in wässrige Flußsäure in blaßfleischroten (Berzelius) oder farblosen (Scheuer-Kestner) Kristallen ab, in H_2O vollständig aber langsam löslich".

In Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie III, 363 ist über Eisenfluorid angegeben:

„Mit Flußsäure versetztes Eisenfluorür (dargestellt durch Auflösen von reinem Eisendraht in Flußsäure) wird durch Salpetersäure zu Fluorid oxydiert und liefert farblose Kristalle, welche sich leichter in heißem als in kaltem Wasser[2]) nicht in Weingeist lösen. Sie verlieren bei 100° 14,2% Wasser ($3H_2O = 13{,}91$ Scheurer-Kestner)."

---

[1]) Z. f. anorg. Chem. **44**, 340 (1905).

[2]) Diese Angabe ist unzutreffend, denn ebenso wie Peters (vergl. S. 20) beobachtete auch ich, daß beim Lösen des Salzes im heißen Wasser eine hydrolytische Zersetzung eintritt.

Nach Scheurer-Kestner[1]) ist die Zusammensetzung dieses Salzes folgende:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	28,96	28,85
F	29,38	—
H_2O	41,66	41,70
$Fe_2F_6 9H_2O$		

Peters gibt über Eisenfluorid in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ 26, 222 (1898) folgendes an:

„Das Eisenfluorid wurde nach Scheurer-Kestner erhalten, indem ich reinen Eisendraht in reiner Flußsäure löste, filtrierte und die grünlich gelbe Lösung von Ferrofluorid (sie enthielt schon bedeutende Mengen Eisenoxydsalz) bei Gegenwart überschüssiger Flußsäure mit Salpetersäure oxydierte. Beim Eindampfen der farblosen Lösung schied sich ein rötliches Salz ab, welches durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure und überschüssiger Flußsäure befreit wurde. Da sich schließlich eine Zersetzung des Salzes durch die Elemente des Wassers durch Bräunung (Hydrolyse)[2]) bemerkbar machte, so wurden dem Waschwasser einige Tropfen Flußsäure hinzugefügt. Das Salz reagierte schwach sauer.

Die Analyse ergab: 33,5% Eisen, 34,0% Fluor und 32,1% Wasser; es entsprach demgemäß der Formel: $FeF_3 \cdot 3H_2O$, welche 33,5% Eisen, 34,3% Fluor und 32,2% Wasser fordert.“

Peters gibt die Methoden, nach denen er die einzelnen Bestandteile seines Salzes quantitativ bestimmt hat, nicht an.

Ich verfuhr nun genau nach den oben angegebenen Darstellungsmethoden, indem ich bald reinen Eisendraht in reiner Flußsäure löste und bei Gegenwart von überschüssiger Flußsäure mit Salpetersäure oxydierte, bald wieder Eisen-

[1]) Ann. Ch. **3**, 68, 472. (1863).

[2]) Vergl. d. Anm. auf Seite 19 und meine diesbezügl. Bemerkungen auf Seite 21.

oxyd in Flußsäure löste und auch hier noch Salpetersäure zugab, um eine möglichst vollkommene Oxydation herbeizuführen und erhielt regelmäßig dasselbe einheitliche Produkt, was durch die weiter unten folgenden Analysen des Salzes bestätigt wurde.

Das so entstandene Salz wurde, um es vollständig rein zu erhalten, aus verdünnter Flußsäure umkristallisiert.

Eigenschaften des Salzes.

Das Salz ist in dickeren Schichten rötlich bis fleischfarben, in dünnen Schichten und unter dem Mikroskop betrachtet weiß bezw. farblos.

Die Kristalle zeigen Oktaederform.

In kaltem Wasser ist das Salz vollständig, aber sehr langsam löslich. In heißem Wasser soll es nach Scheurer-Kestner leichter löslich sein, indessen tritt beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Salzes sofort eine hydrolytische Zersetzung ein. Die durch die Zersetzung hervorgerufene Bräunung verschwindet nach Zusatz von etwas Flußsäure vergl. Seite 20).

Ebenso wie Scheurer-Kestner fand ich, daß das Salz in Alkohol unlöslich ist, da nach 12stündigem Stehen sowohl mit absolutem wie mit 96%igem Alkohol nichts in Lösung gegangen war. Die diesbezügliche Prüfung bestand darin, daß ich einen Tropfen der über der Substanz befindlichen Lösung auf Filtrierpapier brachte, mit Ammoniak neutralisierte und mit einem Tropfen Schwefelammonium versetzte. Da keine Schwarzfärbung eintrat, also sich kein Eisensulfür bildete, war der Beweis erbracht, daß sich nichts von der Substanz gelöst hatte.

Nach Peters reagiert das Salz schwach sauer, auch ich konnte dies bestätigen.

Wird das Salz geglüht, so verliert es das Wasser und Fluorwasserstoffsäure, während kleine Mengen des unzersetzten Salzes sublimieren.

Versetzt man die wässerige oder auch saure Lösung des Salzes mit genügend Ammoniak, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag.

Die meisten der angegebenen Eigenschaften des als Eisenfluorid bekannten Salzes — wie Löslichkeit, Farbe usw. — bis auf die Scheurer-Kestner'schen Angaben über Löslichkeit des Salzes in heißem Wasser, konnten auch an dem von mir — und ich will noch einmal ausdrücklich darauf hinweisen — genau nach den bisher in der Literatur vorhandenen diesbezüglichen Angaben, dargestellten Salze nachgewiesen werden.

Dieser Umstand ließ vermuten, daß es sich stets um ein und dasselbe Salz von derselben Zusammensetzung handelt.

Analysen.

a) Eisenbestimmung.

Das Eisen wurde, nach Verjagen der Flußsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure, mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd bestimmt. Es empfiehlt sich hier besonders die Behandlung der Substanz mit Salpetersäure, da ich auf diese Weise gut übereinstimmende Resultate erhielt. Dies ist wohl dem Umstande zu verdanken, daß durch die Salpetersäure alles Eisen vollkommen oxydiert wird.

Vertreibt man dagegen die Flußsäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und führt das so gebildete Eisensulfat durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure, der man einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugesetzt hat, in das Chlorid über, so erhält man weniger gute Resultate. Es mag dies vielleicht seinen Grund in der größeren Umständlichkeit der Methode haben, oder auch die der Salzsäure zugesetzte Salpetersäure vermag nicht alles Eisen in Oxyd zu verwandeln.

I. 0,1359 g Substanz gaben 0,0652 g Fe_2O_3 = 33,58 % Fe
II. 0,0802 g „ „ 0,0386 g Fe_2O_3 = 33,69 % Fe

Fe = 33,63 %

Scheurer-Kestner bestimmte den Eisengehalt durch einfaches Erhitzen der Substanz und Wägen des so entstehenden Eisenoxyds.

Wenn ich auf diese Weise verfuhr, erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,1776 g Substanz gaben 0,0846 g Fe_2O_3 = 33,34 % Fe.
II. 0,1332 g „ „ 0,0628 g Fe_2O_3 = 33,00 % Fe.

Es zeigen diese Resultate, daß diese letztere Art das Eisen zu bestimmen, keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen kann; es hat dies seinen Grund darin, daß kleine Mengen der Substanz beim Erhitzen sublimierten.

b) Bestimmung des Wassers.

Zur Bestimmung des Wassers wurde die Substanz feingepulvert in einem Kugelrohr mit sorgfältig getrocknetem Bleioxyd gemischt und durch vorsichtiges Erhitzen und Überleiten von trockener Luft das Wasser in ein tariertes Chlorcalciumrohr übergetrieben und gewogen.

I. 0,1162 g Substanz gaben 0,0412 g H_2O = 35,46 %
II. 0,1262 g „ „ 0,0460 g „ = 36,45 %
III. 0,1446 g „ „ 0,0516 g „ = 35,68 %
Wasser = 35,86 %.

c) Bestimmung des Fluors.

Den Fluorgehalt bestimmte ich nach der Lenz'schen Methode, die allerdings im vorliegendem Falle eine Ergänzung erfahren mußte, da ein Herauslösen des beim Glühen mit Calciumoxyd entstandenen Eisenoxyds mit verdünnter Essigsäure nicht durchführbar war.

Um dieses Eisenoxyd zu entfernen, wurde der Rückstand zweimal mit mäßig verdünnter reiner Flußsäure auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne eingedampft und so das Eisenoxyd in Lösung gebracht. Es spielt hier die

leichte Löslichkeit von Eisenoxyd in Flußsäure[1]) eine zweckdienliche Rolle.

Hierauf wird mit Wasser aufgenommen, filtriert und zuerst mit einigen Tropfen erwärmter Flußsäure, um ev. noch nicht in Lösung gegangene Teilchen von Eisenoxyd zu lösen, sodann mit wenig Wasser ausgewaschen,[2]) bis der Rückstand kein Eisen mehr enthält, d. h. reines Calciumfluorid ist. Dies wird schwach geglüht und gewogen.

Zur Prüfung, ob nur reines Calciumfluorid vorliegt, wird in Calciumsulfat überführt.

I. 0,1361 g Substanz gaben 0,0826 g CaF_2 = 29,567 % F

ber. $CaSo_4$ = 0,1441 g
gef. „ = 0,1498 g
Differenz: = 0,0057 g

II. 0,1100 g Substanz gaben 0,0672 g CaF_2 = 29,76 % F
III. 0,1008 g „ „ 0,0617 g „ = 29,82 % F
IV. 0,1472 g „ „ 0,0904 g „ = 29,92 % F
= 29,76 % F.

Bei der Bestimmung des Fluorgehaltes des Natrium- und Ammonium-Fluorids wurden durchweg annähernd 0,8 % zu wenig gefunden, addiert man diese Zahl zu dem im Durchschnitt gefundenen Wert von 29,76 %

0,8 % so erhält man

für Fluor 30,56 %.

Aus den Analysen wird nun in bekannter Weise die Formel berechnet. Es wurde im Mittel gefunden für:

Eisen: 33,60 % : 56 = 0,60×5 = 3
Fluor: 30,56 %[3]) : 19 = 1,60×5 = 8
Wasser: 35,86 % : 18 = 1,98×5 = 9,9.

[1]) Vergl. E. Deussen, Z. f. anorg. Chem. **44**, 411 (1905).

[2]) Zur Filtration HF-haltiger Flüssigkeiten dienten Guttaperchatrichter.

[3]) Unter Berücksichtigung der Korrektur von 0,8 %, die nach dem hierüber mitgeteilten Analysenmaterial wohl angängig ist.

Den Ergebnissen dieser Berechnung entspricht die Formel:

$$Fe_3F_8 \cdot 10\,H_2O$$

welche verlangt für:

Eisen: 33,6 %
Fluor: 30,4 %
Wasser: 36,0 %.

Geht man von der so aufgestellten Formel $Fe_3F_8 + 10\,H_2O$ oder $FeF_3 \cdot FeF_3FeF_2 + 10\,H_2O$ aus, so erfordert die Bildung dieses Salzes zwei $Fe_2O_3 + 8\,HF$

$$\begin{array}{l} Fe=O \quad HF \\ \quad\;\diagdown O \quad HF \\ Fe=O \quad HF \\ \qquad\quad HF \\ Fe=O + HF \\ \quad\;\diagdown O \quad HF \\ Fe=O \quad HF \\ \qquad\quad HF \end{array} = \overset{III}{Fe}F_3 \cdot \overset{III}{Fe}F_3 \cdot \overset{II}{Fe}F_2 + FeO + 4\,H_2O + O$$

Die Gleichung geht also nur dann ohne Rest auf, wenn man das Entstehen von einem O oder von $3\,H_2O + 1\,H_2O_2$ annimmt.

Tatsächlich gelang es nun auch, das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen und zwar folgendermaßen:

1. Bringt man Eisenoxyd im Platintiegel mit Flußsäure zusammen und bedeckt den Tiegel mit frisch bereitetem Jodkaliumstärkepapier, so tritt alsbald deutliche Blaufärbung des Papiers ein. Verfährt man genau so mit Flußsäure ohne Eisenoxydzusatz so tritt wohl auch eine Färbung ein, die jedoch während derselben Zeitdauer bei weitem nicht so deutlich wird.

2. Versetzt man Eisenoxyd mit Flußsäure und gibt, nachdem sich das ungelöste Eisenoxyd zu Boden gesetzt hat, zu der darüber befindlichen klaren flußsauren Lösung, die

man vorsichtig in ein Platingefäß abgegossen hat, wenig Indigolösung, so wird jeder einfallende Tropfen sofort entfärbt.

Eine flußsaure Lösung des fertigen Salzes $Fe_3F_8 + 10\,H_2O$ entfärbte verdünnte Indigolösung nicht.

Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Titansulfat versagte, da dieses mit Flußsäure komplexe farblose Verbindungen eingeht, ebenso konnte auch mit Guajactinktur eine einwandfreie Reaktion nicht erhalten werden.

Eine Prüfung auf Ozon mit Tetrapapier hatte keinen Erfolg. Man kann hierin einen Beweis dafür erblicken, daß das bei der Einwirkung von Flußsäure auf Eisenoxyd entwickelte Gas nicht aus Sauerstoff oder Ozon, sondern aus Wasserstoffsuperoxyd besteht.

Die Verbindung Fe_3F_8 verlangt nach der Seite 26 gegebenen Formulierung das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen; es kann sich also im vorliegenden Falle nicht, wie Scheurer-Kestner und auch Peters annahm, um ein glattes Ferrisalz handeln, zu welcher Annahme sie wohl gelangt sind in der Meinung, daß hier der Vorgang analog dem der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Eisen sei.

Das zweiwertige Eisen in der Substanz nachzuweisen, ist mir auf folgende Weise gelungen:

Löst man in einem mit Bunsen'schen Ventil versehenen Kölbchen, in welches man Kohlensäure einleitet, also unter Luftausschluß die Substanz in ausgekochter verdünnter Schwefelsäure und versetzt dann mit Ferricyankalium, so erhält man einen blauen Niederschlag von „Turnbulls Blau", als Beweis für das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen. Um die blaue Farbe des Niederschlags, die in der braungefärbten Lösung grün erscheint, besser zu erkennen, filtriert man durch Asbest, von dem derselbe, nun gut sichtbar, zurückgehalten wird.

Die Substanz in verdünnter Schwefelsäure an der Luft gelöst, gibt sowohl mit Ferrocyankalium als auch mit Rhodankalium die bekannten Ferri-Reaktionen, mit Ferricyankalium dagegen nicht die Ferro-Reaktion.

Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Ferrocyankalium und Rhodankalium erst nach dem Ansäuern mit wenig verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure die Ferri-Reaktion.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts der Substanz an zweiwertigem Eisen gelang nicht, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Die Substanz an der Luft in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Mangansulfat[1]) gelöst, wurde von dem ersten Tropfen Kaliumpermanganatlösung bleibend rosa gefärbt.

Löste ich dagegen bei Luftabschluß unter Kohlensäuregas und titrierte unmittelbar in das Bunsen'sche Ventilkölbchen, so wurden bis zum Eintritt der bleibenden Rosafärbung bestimmte Mengen Kaliumpermanganatlösung (entsprechend ungefähr einem Drittel des nach der Formel zu erwartenden Gehaltes an zweiwertigem Eisen) verbraucht. Ich erhielt also keine brauchbaren Resultate für die quantitative Analyse, während dieser Vorgang ein weiterer qualitativer Nachweis für das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen ist.

Durch die Analysenbefunde, ferner auch durch den qualitativen Nachweis von zweiwertigem Eisen in der in verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäuregas gelösten Substanz und durch den Nachweis des bei der Lösung von Eisenoxyd in Flußsäure entstehenden Wasserstoffsuperoxyds dürfte hinlänglich bewiesen sein, daß das bisher in der Literatur als Eisenfluorid + aq. bezeichnete Salz eine Ferri-Ferroverbindung ist. Der Umstand, daß in der wässerigen Lösung des Salzes das Eisen sich erst nach dem Ansäuern nachweisen läßt, spricht dafür, daß es sich hier um eine komplexe Verbindung handelt.

---

[1]) „Die Titration von Eisenoxydul mittels Permanganat bei Gegenwart von freier Flußsäure ist ungenau; je größer der Gehalt an freier Flußsäure ist, destomehr steigen die Titrationswerte. Der Zusatz von Mangansulfat beseitigt bis zu einem gewissen Grade die Fehlerquelle." (Vergl. E. Deussen, Z. f. anorg. Chem. **44**, 425 (1905).

Ferner spricht für diese Annahme die von Peters und Speranski an dem vermeintlichen Eisenfluorid nachgewiesene verhältnismäßig geringe Leitfähigkeit[1]) (vgl. Tabelle 3 auf S. 29).

Da Peters, wie aus nachfolgender Tabelle 2 zu ersehen ist, für das sogenannte Eisenflourid das Molekulargewicht 118,2 bezw. 112,7 gefunden hat, so hielt ich es für angebracht, diese Bestimmung nachzuprüfen. Die fragliche Substanz greift in wässeriger Lösung Glas an, daher wurde ein Platinapparat benutzt.

In nachfolgender Tabelle 2 bedeutet s die Menge des gelösten Körpers in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, Δ die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, M das nach der Formel $M = K \frac{s}{\Delta L}$ berechnete Molekulargewicht und K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Wasser, welche den Wert von 1890 hat.

Tabelle 2.

Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Beckmann'schen Gefriermethode.

	s g	L g	Δ	M	
Peters	0,422	19,58	1,719	23,7	NaF theor. Molekulargewicht 42,2
	0,211	19,76	0,880	22,9	
	—	—	0,590	—	
	0,106	19,89	0,450	22,4	
	—	—	0,305	—	
	—	—	0,230	—	
	—	—	0,158	—	
	1,082	18,90	2,170	49,4	$FeCl_3$ theor. Molekulargewicht 162.4
	0,541	19,46	1,022	49,9	
	0,270	19,73	0,508	50,8	
	0,135	19,86	0,263	48,8	
	0,068	19,93	0,145	43,7	

[1]) Eine Nachprüfung der Peters'schen Leitfähigkeitszahlen ergab dieselben Werte.

	s g	L g	Λ	M	
Peters	0,635	19,37	1,350	45,7	$FeCl_2$ theor. Molekulargewicht 126,9
	0,317	19,68	0,070	44,8	
	0,159	19,84	0,330	45,5	
	0,079	19,82	0,170	43,1	
	0,378	19,62	0,308	118,2	Nach Peters FeF_3 mit dem theor. Molekulargew. 113 jetzt Fe_3F_8 theor. Molekulargew. 320
	0,189	19,81	0,160	112,7	
Keßler	0,15	15,00	0,117	165,3	jetzt Fe_3F_8 theor. Molekulargew. 320
	0,15	15,00	0,120	161,2	

Tabelle 3.

Leitfähigkeitsmessungen an Fluornatrium und Eisenfluorid bei 25°, ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten.

Liter pro Mol.	NaF	$(FeFl_3)Fe_3F_8$
2	$31{,}90 \times 10^{-3}$	—
3	$22{,}69 \times 10^{-3}$	—
4	$17{,}80 \times 10^{-3}$	—
6	$12{,}37 \times 10^{-3}$	$1{,}565 \times 10^{-3}$
8	$9{,}603 \times 10^{-3}$	—
12	$6{,}637 \times 10^{-3}$	$0{,}925 \times 10^{-3}$
16	$5{,}102 \times 10^{-3}$	—
24	$3{,}513 \times 10^{-3}$	$0{,}563 \times 10^{-3}$
32	$2{,}170 \times 10^{-3}$	—
48	$1{,}826 \times 10^{-3}$	$0{,}359 \times 10^{-3}$
64	$1{,}380 \times 10^{-3}$	—
96	$0{,}943 \times 10^{-3}$	$0{,}237 \times 10^{-3}$

Nimmt man die komplexe Bindung des Salzes als feststehend an, so könnte man es vielleicht als das Ferrosalz einer Eisenfluorwasserstoffsäure von der Formel $^{II}Fe(Fe_2F_8)$ ansprechen.

Als einziges bisher bekanntes Ferri-Ferrofluorid existiert das von R. F. Weinland und O. Köppen[1]) dargestellte Doppelsalz $FeF_3 \cdot FeF_2 + 7H_2O$. Sie geben folgendes an:

Die Kristallisation dieses Doppelsalzes wird durch die Gegenwart eines Überschusses von Ferrofluorid (dargestellt aus Ferrocarbonat) begünstigt. Ist das Ferrifluorid im Überschuß, so scheidet sich das Salz lediglich in Kristallkrusten aus, man erhält es übrigens auch aus einer Lösung von Eisenoxydoxydul in Flußsäure, aber wiederum nur in Krustenform.

Das Ferrifluorid-Ferrofluorid bildet erbsengelbe, gut ausgebildete rhomboederähnliche Kriställchen. Es ist ziemlich leicht löslich in verdünnter Flußsäure. Die flußsaure Lösung gibt mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydulhydrat.

Ich stellte das Salz in der oben angegebenen Art und Weise dar und fand alle oben verzeichneten Eigenschaften bestätigt.

Bei der quantitativen Analyse des Salzes verfuhr ich zur Bestimmung des Gesamteisens, des Fluors und des Wassers nach den auch bei $Fe_3F_8 + 10H_2O$ angewandten Methoden, die Menge des zweiwertigen Eisens wurde durch Titration mit Permanganatlösung, der etwas Mangansulfat zugesetzt war (vergl. S. 27), gefunden, und stimmten sämtliche Ergebnisse mit den berechneten Werten und den von Weinland und Köppen gefundenen gut überein.

	Berechnet:	Gefunden:		Gefunden:
		von Weinland u. Köppen		von Keßler
Fe (gesamt)	33,62 %	33,9 %	34,0 %	33,63 %
Fe (zweiwertig)	16,81 %	16,6 %	16,6 %	16,85 %
F	28,51 %	27,8 %	—	27,59 %
H_2O	37,87 %	38,2 %	38,3 %	37,44 %

In der Lösung von $Fe_2F_5 + 7H_2O$ in Wasser ohne Säurezusatz oder in verdünnter Schwefelsäure an der Luft läßt

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **22,** 266 (1900).

sich im Gegensatz zu Fe_3F_8 das dreiwertige Eisen mit Ferrocyankalium und Rhodankalium, sowie das Ferrosalz mit Ferricyankalium glatt nachweisen. Auch läßt sich hier das zweiwertige Eisen durch Titrieren mit Permanganat quantitativ bestimmen. Man hat es also hier mit einem Doppelsalz zu tun.

Wird die flußsaure Lösung von $Fe_2F_5 + 7H_2O$ längere Zeit auf dem Wasserbade an der Luft erhitzt und eingedampft, so nimmt ein Teil des Salzes das Aussehen von $Fe_2F_8 + 10H_2O$ an, das heißt es hat anscheinend eine, wenn auch nicht einheitliche Oxydation des ursprünglichen Salzes zu $Fe_2F_8 + 10H_2O$ stattgefunden. Weinland und O. Köppen haben über derartige qualitative Eigenschaften des Salzes nichts berichtet.

Einwirkung von Flußsäure auf Chrom-, Cobalt-, Nickel- und Aluminiumoxyd.

Analog wie bei dem Eisenoxyd konnte ich mit Anwendung derselben Reagentien auch bei der Einwirkung von Flußsäure auf Chromoxyd eine, wenn auch etwas schwächere wie beim Eisenoxyd auftretende Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd konstatieren.

Brachte ich Nickel- oder Cobaltoxyd mit Flußsäure zusammen, so entstand eine stürmische Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd, bei Aluminiumoxyd fand indes keinerlei Gasentwicklung statt. Es war dies zu erwarten, da ja bekanntermaßen die meisten Nickel- und Cobaltoxydsalze nicht existenzfähig sind, sondern sofort in die entsprechenden Oxydulsalze übergehen unter Abgabe von Sauerstoff oder besser gesagt Wasserstoffsuperoxyd, während im Gegensatz hierzu das Aluminium in seinen Verbindungen nur dreiwertig aufzutreten pflegt, es kann also hier keine sauerstoffärmere Verbindung gebildet werden.

Hier möchte ich noch der Vermutung Ausdruck geben, daß bei der Einwirkung von Flußsäure auf Chromoxyd

vielleicht auch eine kompliziertere Verbindung, wie die bisher angenommene, entsteht. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch den Umstand, daß bei der Darstellung von Chromfluorid Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden konnte, und durch die Tatsache, daß die in der Literatur zu findenden Angaben über die Zusammensetzung des wasserhaltigen Chromfluorids Verschiedenheiten aufweisen.

Zum Schlusse will ich nicht unerwähnt lassen, daß der Flußsäure auch wertvolle Eigenschaften nach der qualitativen Seite zukommen. So hat A. Noyes[1]) letztens über eine neue bisher unbekannte Verwendung der Flußsäure zur qualitativen Trennung einiger seltenen Elemente berichtet.

[1]) Chem. Centralblatt **69**, 637 (1906).

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

I. Die nach den von Herrn Dr. W. Lenz vorgeschlagenen Versuchsanordnungen ausgearbeitete Fluorbestimmungsmethode läßt sich außer bei vielen flüchtigen, auch bei einigen nicht flüchtigen anorganischen Körpern verwenden.

So erhielt ich bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Fluors im Natriumfluorid, Ammoniumfluorid und Eisenfluorid gut übereinstimmende Resultate.

II. Auf Grund dieser Fluorbestimmungsmethode konnte ich nachweisen, daß das Fluorammonium des Handels, welches häufig auch saures Fluorammonium genannt wird, ein einfaches Ammoniumfluorid ist und die Zusammensetzung NH_4F besitzt.

Dieses Ergebnis ist eine Bestätigung der Beobachtung von Deussen, welcher fand, das eine wässrige 3 bis 4% ige Ammoniumfluoridlösung bei 25° keine meßbaren H-Jonen besitzt, also nicht imstande ist, eine Inversion des Rohrzuckers bei dieser Temperatur einzuleiten.

III. Dem bisher unter dem Namen Eisenfluorid $Fe_2F_6 \cdot 9\,aq.$ bekannten Salz kommt eine andere, von den bisher in der Literatur zu findenden Angaben abweichende, Zusammensetzung zu.

Als Beweise für diese Behauptung können gelten:

1. die Ergebnisse zahlreicher Analysen, die von dem früher von Scheurer-Kestner angegebenen, wesentlich abweichen, und stets nur die Zusammensetzung $Fe_3F_8 \cdot 10\,aq.$ zulassen.

Hierbei ist zu betonen, daß das Salz stets genau nach den in der Literatur angegebenen Darstellungsweisen für $Fe_2F_6 \cdot 9$ aqu. gewonnen wurde.

2. Der Nachweis des Entstehens von Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung von Flußsäure auf Eisenoxyd.
3. Der qualitative Nachweis von zweiwertigem Eisen.
4. Die wässerige Lösung des Salzes leitet, wie von Speranski und Peters an dem sogenannten Eisenfluorid nachgewiesen wurde, den elektrischen Strom sehr wenig, auch lassen sich die Ferriionen sowie die Ferroionen erst nach dem Ansäuern entsprechend nachweisen. Dies läßt eine komplexe Eisenverbindung vermuten, vielleicht ist es das Eisensalz einer Eisenfluorwasserstoffsäure $[Fe(Fe_2F_8)]$.
5. Ersetzt man in der genannten Verbindung Fe_3F_8 das Fluor durch Sauerstoff, so erhält man die Formel für das Eisenoxydoxydul F_3O_4.

Auf die Verwandtschaft des Fluors mit dem Sauerstoff, die sich auch durch die Stellung im periodischen System kund gibt, haben schon Victor Meyer, R. Weinland und letztens Martin hingewiesen.

IV. Das Weinland-Köppen'sche Doppelsalz $Fe_2F_5 + 7$ aq. zeigt ein durchaus anderes Verhalten als die Verbindung $Fe_3F_8 + 10$ aq.

V. Es besteht eine Abstufung in der Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung von Flußsäure auf folgende Metalloxyde und zwar von Cobalt, Nickel über Eisen, Chrom zum Aluminium.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Keßler, evang. Konfession, wurde am 13. Januar 1880 als Sohn des Landesbankdirektors Julius Keßler zu Wiesbaden, Provinz Hessen-Nassau, geboren. Ich besuchte das Königliche Realgymnasium in Wiesbaden und bestand im März 1900 das Abiturientenexamen. Vom April 1900 bis Oktober 1900 arbeitete ich als Volontär in einem Exporthaus zu Elberfeld. Im Oktober 1900 ließ ich mich als Student der Chemie an der Universität München einzeichnen und blieb dort vier Semester. Nachdem ich von Herbst 1902 bis Herbst 1903 meiner militärischen Dienstpflicht genügt hatte, bezog ich im Oktober 1903 die Universität Leipzig, um auch hier dem Studium der Chemie obzuliegen, bis ich im Wintersemester 1906—07 die vorliegende Arbeit beendete.